

Rec'd PCT/PTO 11 MAY 2005

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

72

10/534644

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

2004年 2月19日

出願番号  
Application Number:

特願2004-043282

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2004-043282

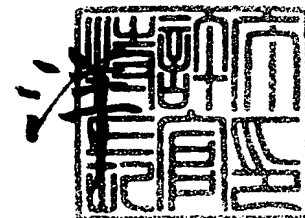
出願人  
Applicant(s):

株式会社新潟ティーエルオー

2005年 4月20日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小川



BEST AVAILABLE COPY

【官 公 司】

特許願

【整理番号】

2262004219

【あて先】

新 潟 県 庁 長 官 今 井 康 夫 殿

【国際特許分類】

G01N 27/00

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県柏崎市中田 1 8 6 2

【氏名】

須田 剛

【発明者】

【住所又は居所】

新潟県新潟市内野関場 4 6 8 6 - 4

【氏名】

原田 修治

【特許出願人】

【識別番号】

802000019

【氏名又は名称】

株式会社新潟ティーエルオー

【代理人】

【識別番号】

100080089

【弁理士】

【氏名又は名称】

牛木 護

【電話番号】

025-232-0161

【手数料の表示】

【予納台帳番号】

010870

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

特許請求の範囲 1

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【請求項 1】

第 1 の電極と第 2 の電極を備え、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との水素ガスに対する化学ポテンシャルの差の変化を水素ガス検知情報として出力するように構成したことを特徴とする水素ガスセンサー。

【請求項 2】

前記第 1 の電極を白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金のいずれか一つで構成し、前記第 2 の電極をニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金のいずれか一つで構成したことを特徴とする請求項 1 記載の水素ガスセンサー。

【請求項 3】

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極とを水素イオン電解質を介して接続したことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水素ガスセンサー。

【請求項 4】

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極とを検出ガス雰囲気下に配置したことを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項記載の水素ガスセンサー。

【請求項 5】

前記第 1 の電極または前記第 2 の電極を 2 つ備えたことを特徴とする請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項記載の水素ガスセンサー。

【請求項 6】

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極の電位差に基づいて出力された出力電圧を基準電圧と比較し、前記出力電圧が前記基準電圧よりも大きいときに出力信号を出力する電圧比較器を備え、この電圧比較器をシュミット回路で構成したことを特徴とする請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項記載の水素ガスセンサー。

【請求項 7】

請求項 1 ～ 6 のいずれか 1 項記載の水素ガスセンサーを、一枚の基板上に複数配置したことを特徴とする水素ガスセンサーアレイ。

【請求項 8】

第 1 の電極と第 2 の電極とを備え、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極との水素イオンに対する化学ポテンシャルの差の変化を水素イオン検知情報として出力するように構成したことを特徴とする水素イオンセンサー。

【請求項 9】

前記第 1 の電極を白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金のいずれか一つで構成し、前記第 2 の電極をニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金のいずれか一つで構成したことを特徴とする請求項 8 記載の水素イオンセンサー。

【発明の名称】 水素ガスセンサーおよび水素イオンセンサー

【技術分野】

【0001】

本発明は、大気中の水素ガス、固体、液体中の水素イオンを検知する水素ガスセンサーおよび水素イオンセンサーに関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来の水素ガスセンサーは半導体型、電離型、燃焼型などの検出方法に基づいている。これらの測定原理は「示量性の物理量」である“キャリア濃度（半導体型）”、“イオン濃度（電離型）”、あるいは“反応熱（燃焼型）”として検出し、それらを電気的な量に変換してセンサーとするものであったため、センサー素子自体の構造、形状、電極サイズによって検出精度、感度が異なり、また形状の小型化にも限界あり検出システム内での配置の自由度に制限があった。そしてまた、高感度の測定には広い検出面積が必要であり、この点からもセンサーの小型化にも限度があった。

【0003】

また、水素検出の方法が間接的であったために、水素ガス検出に時間を要していた。水素漏洩警報システムに用いる水素ガスセンサーにとって、水素ガスの低濃度での引火性からもこの検出時間が短いことが不可欠であった。

【0004】

また、従来の水素ガスセンサー（半導体型、電離型、燃焼型）の場合、環境ガスに依存しやすい。特に、検出ガスに、アルコール、ガソリンやヒドロカーボンなど水素元素を含むガスが含まれる場合、これらのガスにも感応するため、水素ガスの検出における信頼性に問題があった。

【0005】

さらに、特許文献1、特許文献2に開示されるような水素ガスセンサーも知られているが、これらの水素ガスセンサーは、一方の電極（基準電極または標準電極）を水素の基準ガス圧で作った水素電極とし、もう一方の電極を試料検出ガス（測定水素ガス分圧）を調べるための作用電極とし、この電極間の電圧差をセンサーの出力として試料ガスの水素濃度を検知する。水素電極では水素が原子状の状態として電極表面に十分に存在し、この時の状態の電極電位が標準電位となっている。他方、作用電極に水素ガスが触れると水素濃度に依存して水素ガスが原子状に解離することにより水素濃度に依存した電位（ネルンストの式）になる。この電位差を水素濃度の関数として検出し、水素ガスセンサーとしている。この方法は、さらに電極表面で電離した水素イオンが電解質（固体、液体あるいは固体高分子膜）中を流れると、それが電流になることから、「示量性の量としてのイオン電流」を検出することにもなる。これらのセンサーの構造は、基準水素ガス圧と比較して測定水素ガス圧を測定するために、各電極を基準水素ガスと検出ガスに分離・絶縁することが必要であり、“基準水素ガス圧室”が別個に必要であった。さらに、この水素ガスセンサーに使用されている両電極物質は「水素ガスに対して活性度が高い」すなわち「水素ガスに対して敏感な」材料（白金やパラジウム等）を使用することが必要であった。このため、センサーの構造も複雑となりまたコストも高かった。また、素子自体の形状もある程度の“大きさ”が必要となり、使用方法・使用条件も限定されていた。

【特許文献1】特開2003-270200号公報

【特許文献2】特公平5-663号公報

【非特許文献1】S. Harada and S. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985), pp. 1642-1647.

【非特許文献2】S. Harada: J. Phys. Soc. Jpn. 54 (1985), pp. 430-437.

【非特許文献3】S. Harada: Trans. J. Inst. Met., 29 (1988), pp. 939-946.

【非特許文献4】S. Harada: J. Phys. Soc. Jpn. 58 (1989), pp. 2200-2206.

【非特許文献5】S. Harada: J. Phys. Soc. Jpn. 68 (1999), pp. 1746-1750.

【発明の開示】

【0006】

そこで、本発明は上記課題に鑑み、高感度で検出に要する時間が短く、検出結果が環境ガスに影響されず、構造が単純であってコンパクトに構成でき、製造コストが低く、さらに、応用範囲の広い水素ガスセンサーおよび水素イオンセンサーを提供することをその目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明者らは、「様々な物質の種類によって水素ガスに対する反応が異なる」ことを発見し、この性質を応用した本発明の水素ガスセンサーを発明するに至った。

【0008】

本発明の請求項1記載の水素ガスセンサーは、第1の電極と第2の電極とを備え、前記第1の電極と前記第2の電極との水素ガスに対する化学ポテンシャルの差の変化を水素ガス検知情報として出力するように構成したことを特徴とする。

【0009】

本発明の請求項2記載の水素ガスセンサーは、請求項1において、前記第1の電極を白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金のいずれか一つで構成し、前記第2の電極をニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金のいずれか一つで構成したことを特徴とする。

【0010】

本発明の請求項3記載の水素ガスセンサーは、請求項1または2において、前記第1の電極と前記第2の電極とを水素イオン電解質を介して接続したことを特徴とする。

【0011】

本発明の請求項4記載の水素ガスセンサーは、請求項1～3のいずれか1項において、前記第1の電極と前記第2の電極とを検出ガス雰囲気下に配置したことを特徴とする。

【0012】

本発明の請求項5記載の水素ガスセンサーは、請求項1～4のいずれか1項において、前記第1の電極または前記第2の電極を2つ備えたことを特徴とする。

【0013】

本発明の請求項6記載の水素ガスセンサーは、請求項1～5のいずれか1項において、前記第1の電極と前記第2の電極の電位差に基づいて出力された出力電圧を基準電圧と比較し、前記出力電圧が前記基準電圧よりも大きいときに出力信号を出力する電圧比較器を備え、この電圧比較器をシュミット回路で構成したことを特徴とする。

【0014】

本発明の請求項7記載の水素ガスセンサーアレイは、請求項1～6のいずれか1項記載の水素ガスセンサーを、一枚の基板上に複数配置したことを特徴とする。

【0015】

本発明の請求項8記載の水素イオンセンサーは、第1の電極と第2の電極とを備え、前記第1の電極と前記第2の電極との水素イオンに対する化学ポテンシャルの差の変化を水素イオン検知情報として出力するように構成したことを特徴とする。

【0016】

本発明の請求項9記載の水素イオンセンサーは、請求項8において、前記第1の電極を白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金のいずれか一つで構成し、前記第2の電極をニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金のいずれか一つで構成したことを特徴とする。

【発明の効果】

【0017】

本発明の水素ガスセンサーおよび水素イオンセンサーでは、第1の電極と第2の電極との水素ガスに対する化学ポテンシャルの差の変化を水素ガス検知情報として出力するように構成したので、水素ガスの検出原理として「示強性の物理量」である“水素の化学ポテ

ンシャルを起電力として検出するものである、（１）小系ガスへ検出速度は非市に同速であり、（２）希薄な濃度領域に対しても検出能力が高く、（３）検出ガスの選択性に優れている特徴を有し、（４）信頼性のある単純な構造を持ち、極小サイズのセンサーの作製とすることが可能となり、（５）従来にない使用法が考案できる、等の特徴をもつ水素ガスセンサーを提供することができる。

#### 【００１８】

また、第１の電極を白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金のいずれか一つで構成し、第２の電極をニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金のいずれか一つで構成したので、水素ガスに対して二つの正反対の性質をもつ材料、すなわち、「水素ガスに対して敏感に反応する」材料である白金やパラジウム等と「水素ガスに対して鈍感な」材料であるニッケル、チタン、銅、鉄、アルミニウム等の金属を組み合わせることにより、作用電極としての第１の電極と対極としての第２の電極の両電極を共に試料ガス雰囲気とすることが可能になる。このことにより、水素電極を作るための“基準水素ガス圧室”が不要となる。さらに、水素の検出が「示強性の量」であることから、電極の大きさに依存せず、従って極めてコンパクトな形状とすることが可能となる。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【００１９】

以下、本発明の水素ガスセンサーおよび水素イオンセンサーについて、詳細に説明する。

#### 【００２０】

本発明の水素ガスセンサーは、（１）水素ガスの化学ポテンシャルは物質により異なる、（２）各々の物質の水素ガスに対する活性度は異なり、水素に敏感に反応する物質と鈍感に反応する物質がある、という基本原理に基づいている。そして、本発明の水素ガスセンサーは水素ガスに対して活性度の異なる２種類の電極としての第１の電極および第２の電極を水素イオン電解質を介して配置する構造である。この水素ガスセンサーの起電力（ $EMF$ ：electromotive force）は、水素ガスのない通常の大気圧中では、各電極の水素ガスに対する化学ポテンシャルの差に応じた $EMF$ 値になる。このセンサーが水素を混合したガスの環境下に置かれると、水素ガスに対して活性度の高い作用電極としての第１の電極は水素濃度に強く反応した水素検出電極として作用し、この時の水素ガス濃度に応じて化学ポテンシャルが低下する。他方、活性度の低い対極（基準電極）としての第２の電極での水素の反応は無視できるので、ここでの化学ポテンシャルは変わらない。この状態での両極間の起電力（ $EMF$ ）は前の状態と比べて低下し、 $EMF$ 値は作用電極における水素ガス濃度の関数として定量的に検出できる。すなわち本発明の水素ガスセンサーは示強性の物理量としての $EMF$ を水素ガス検知情報とする。この時の起電力（ $EMF$ ）は電極のサイズや形状に依存しない量となる。

#### 【００２１】

この水素ガスセンサーの水素ガス検出原理は水素に対する化学ポテンシャルの差として次のような関係がある。

#### 【００２２】

すなわち、電気化学セル  $[I]H_2|H^+electrolyte|Metal[II]$  の両電極間  $[I]$ 、 $[II]$  の間に生じる起電力（ $EMF$ ）の値は両電極間の水素の化学ポテンシャルの差として次のようになる。

$$\begin{aligned}\mu_{\text{H}}^{\text{M}} - \mu_{\text{H}}^{\text{H}_2} &= (\mu_{\text{e}}^{\text{II}}) - F(\phi_{\text{e}}^{\text{II}} - \phi_{\text{e}}^{\text{I}}) \\ &= -FE\end{aligned}$$

ここで  $F$  はファラデー定数、 $E$  は E M F 値、 $\mu_{\text{H}}^{\text{M}}$ 、 $\mu_{\text{H}}^{\text{H}_2}$  はそれぞれ金属、水素ガスに対する水素の化学ポテンシャルである。ここで、[I]、[II] は同種の端子 (Cu 線) であるため、 $\mu_{\text{e}}^{\text{I}} = \mu_{\text{e}}^{\text{II}}$  であり、 $(\phi_{\text{e}}^{\text{II}} - \phi_{\text{e}}^{\text{I}}) = E$  となる関係を用いた。

#### 【 0 0 2 3 】

この系の E M F 値は水素が物質に対してもつ固有で静的なポテンシャルとなる。

#### 【 0 0 2 4 】

このように本センサーからの検出起電力は、「物質の水素ガスに対する化学ポテンシャルに依存する」示強性の量として出力されるために、その起電力 (E M F) はセンサーの物理サイズや電極構造によらず電極物質の種類のみ依存するため、センサー素子を非常に小型化することが可能であり、またその構造を簡単にすることができる。

#### 【 0 0 2 5 】

次に、白金やパラジウム等の物質に水素を吹きかけた場合の起電力 (E M F) の変化、すなわち水素ガスに対する動的な反応性を調べると、白金やパラジウムの E M F は水素ガスに対して非常に“敏感”に反応することが認められるが、ニッケル、チタン、銅、鉄、アルミニウムなどは逆に水素ガスを吹きかけてもほとんど E M F 値が変化せず、反応性が“鈍い”。

#### 【 0 0 2 6 】

このことからセンサーの構造は水素に対して“敏感”に反応する物質を水素の“作用電極”とし、水素に対して“鈍感”に反応する物質 (ニッケル、チタン、銅、鉄、アルミニウムなど) を“対極 (基準電極)”とし、この両電極を水素の電解質を介して配置することが本センサーの検出原理であり検出構造となっている。

#### 【 0 0 2 7 】

そして、本発明の水素ガスセンサーの応答時間は作用電極界面における水素濃度に依存する化学ポテンシャルの時間変化として検出されるため、電解質のイオン移動度などの効果は介在しないため、非常に高速である。

#### 【 0 0 2 8 】

本発明の水素ガスセンサーに用いられる第 1 の電極、第 2 の電極としての二つの電極として、水素ガスに敏感に反応する物質 (作用電極となる物質で、白金、パラジウム等の金属) と水素ガスに鈍感にしか反応しない物質 (基準電極となる物質で、ニッケル、チタン、銅、鉄、アルミニウム等の金属があり、作用電極に対して対極になる電極) を用い、これらの電極を水素イオン電解質を介して配置する。水素ガスの検出場所は電解質と作用電極との接触界面であることから、この界面が水素ガスを検出する構造となるようにする。

#### 【 0 0 2 9 】

電解質は液体、固体、固体高分子膜のものが使用可能であり、本発明では、水素ガスセンサーの利便性を考慮し、電解質は固体電解質や固体高分子膜電解質を用いた構造とするのが好ましい。本実施例では固体電解質を使用するが、両電極と密着性のよさや使用環境 (温度と湿度など) を基に適正な物質を選択すればよい。

#### 【 0 0 3 0 】

水素の固体電解質としてリンタングステン酸やリンモデブリン酸が室温近傍での水素の電解質として知られている。これらは粉末状であるため、それらを圧縮成型してペレット状に固体化して使う必要がある。しかしながら、圧縮成型された試料は大変もろく、長期使用に耐えない。この問題解決法として、グラスウールなどの構造補強材に水素の固体電解質を溶媒でとкаしたものを流し込み、固化する方法を提案する。その作製の手順は以下

の通りである。

- (1) 水素の固体電解質（リンタンゲステン酸）を溶媒に溶かし、液状にする。
- (2) 固体電解質が位置する空間（型）に構造補強材を埋め、電極を組み立てる。
- (3) 液状にした水素の電解質をこの構造補強材に流し込む。
- (4) 液状の電解質が固化したところでセンサーの原型が出来る。

#### 【0031】

なお、本作製法は電極と電解質の接合上からも有効な方法である。

#### 【0032】

以上のとおり、本発明の水素ガスセンサーは、検出基本原理から作用電極と対極（基準電極）は水素ガスに対する活性度がそれぞれ異なるため、同一の試料ガス雰囲気中にさらすことが出来る。そのためセンサーの構造は作用電極と対極に触れる水素ガスを分離・絶縁するなどの配慮が不必要であり、簡単に構成出来る特徴がある。センサーからの出力信号は“示強性の量”としての“起電力（EMF）”として検知するので本センサーの構造は電極サイズや形状等に依存しない。

#### 【0033】

また、本発明の水素ガスセンサーは、その検出原理から希薄濃度の水素ガスに対しては検出能力が高く、特に水素の爆発限界である低濃度（5%以下）での水素検出感度の良さ、そして反応の素早さから、水素漏洩警報装置等への応用として最適である。

#### 【0034】

また、本発明の水素ガスセンサーの環境ガス依存性は、検出ガスにアルコール、ガソリンやヒドロカーボンなど水素元素を含むガスが含まれる場合のEMF値への影響が無視できる程度に抑えることができる。このことは、電解質に水素イオン導電担体を用いていることや両電極での水素に対する化学ポテンシャルに及ぼす環境ガスの影響が比較的小さく抑えられたためと考えられる。

#### 【0035】

また、本発明の水素ガスセンサーの使用法は電気的には能動素子である。他方、外部から電圧や電流を加えることで応答を調べる受動素子としての使用法も可能である。

#### 【0036】

また、作用電極を水素感応性の高い材料を選択しまた対極を水素感応性の低い材料とすることで、センサーが作れることから、センサー作製方法に回路印刷技術などを活用することが可能となる。ここから、新しい利用方法として例えば多数のセンサーを回路に組みこむことで位置検出など広い応用範囲にて用いることができる。

#### 【0037】

また、本発明の水素ガスセンサーの出力は、通常の状態（水素ガスに触れていない）のとき両電極物質の水素に対する化学ポテンシャルの差であるEMF値（実施例では0.5V前後の値）を示すが、この性質を利用して、水素ガスセンサーが正常に機能していることを確認するための自己診断機能を付加することが出来る。すなわち、EMF値が正常（実施例では0.5V前後の値）であることをもって、水素ガスセンサーが正常に機能していることが確認できる。

#### 【0038】

このように本発明の水素ガスセンサーの検出原理は今までのものに比べて、基本的な考え方を異にしている。すなわち、水素ガスに対して二つの正反対の性質をもつ材料、すなわち、「水素ガスに対して敏感に反応する」材料である白金やパラジウムおよびそれらの合金等と「水素ガスに対して鈍感に反応する」材料であるニッケル、チタン、銅、鉄、アルミニウム等の金属を組み合わせることにより、作用電極と対極の両電極を共に試料ガス雰囲気とすることが可能であることが大きな特徴である。従って、水素電極を作るための“基準水素ガス圧室”が不要となる。この正反対の性質をもつ材料の組み合わせで作られたセルの起電力（EMF）は水素濃度に対して敏感に反応し、その値は定量的にも関係付けられる。さらに、水素の検出が「示強性の量」であるEMF値であることから、電極の大きさに依存せず従って極めてコンパクトな形状とすることが可能となる。このように本



センサーは水素ガスに対して、敏感に反応する物質と、鈍感にしか反応しない物質の性質の存在に気づいた点があり、これらの性質をうまく利用したものである。これらの性質の表現は“水素に敏感、感応性が高い、活性度が高い”あるいは“水素に鈍感、感応性が低い、活性度が低い”等の用語としてここで用いている。

#### 【0039】

図1に、本発明の水素ガスセンサーの水素ガス感応特性の代表例を示す。なお、作用電極として白金、対極（基準電極）としてニッケルを使用している。楔印は、水素ガスを短時間導入したときのタイミングを示す。このように、本発明の水素ガスセンサーは、高感度で検出に要する時間が短いことが確認されている。

#### 【0040】

本発明の水素イオン検出器においては、上で述べた本発明の水素ガスセンサーの構造と同様な構成であるが、固体電解質の構造補強材を残しこの部分に試料となる水素電解質を注入する構造とすることで水素イオン検出器としての機能を付加することが出来る。

#### 【実施例1】

##### 【0041】

本発明の水素ガスセンサーの実施例1について、図2を参照しながら説明する。

##### 【0042】

1は第1の電極としての作用電極であり、白金で形成されている。また、2は第2の電極としての対極であり、ニッケルで形成されている。これら作用電極1、対極2は、水素イオン電解質としての固体電解質3を介して密着して接続しており、固体電解質3は絶縁体基板4上に固定されている。なお、絶縁基板4の代わりに絶縁フィルムを用いてもよい。

##### 【0043】

本実施例は、水素ガスセンサーの基本的な構成を示すものであり、種々の変形実施が可能である。変形例は実施例2以下で詳述する。

##### 【0044】

また、本実施例の水素ガスセンサーからの出力インピーダンスは高く、また出力も大気中、常温で作用電極1、対極2間で数百mV（好ましくは、0.5V前後になるように、作用電極1、対極2（基準電極）の物質を選択する）と大きいので、この点を考慮して、水素ガスセンサーからの水素ガス検知情報を検出する検出回路としての電子回路を選択、設計すればよい。この電子回路の実施例については後述する。なお、大気中とは「通常の我々の生活空間での」大気の状態である。

##### 【0045】

また、本実施例の水素ガスセンサーは応用範囲が広く、いままで開示されているこの種のセンサーの使用方法は勿論、今まで以上にコストを安く構成できるため、いままでの“センサー”と言う概念から脱して、一つの“電子素子”としての使用法が出来る点が大きな特徴である。

##### 【0046】

この水素ガスセンサーが水素ガスを含む水素混合ガスに触れると、作用電極1は水素濃度に強く反応した水素検出電極としての役割を演じる。他方、対極2での水素の反応は無視できる。この状態での出力起電力は水素検出電極の水素の対極に対する化学ポテンシャルに比例し、それに対応した出力値は作用電極上の水素濃度の関数として検出できる。

##### 【0047】

この両極1、2間の起電力が変化した時、この起電力の変化が水素ガス検知情報としての出力信号となり、水素ガスの存在または非存在を指示し、またこれの量的情報も得られる。

##### 【0048】

以上のように、本実施例では、第1の電極としての作用電極1と第2の電極としての対極2を備え、作用電極1と対極2の電極との水素ガスに対する化学ポテンシャルの差の変化を水素ガス検知情報として出力するように構成したものである。また、作用電極1と対

極として小孔イオン電解質としての固体電解質3を介して接続したものである。したがって、水素ガスの検出原理として「示強性の物理量」である“水素の化学ポテンシャル”を起電力として検知するものであり、(1)水素ガス検知速度は常に高速であり、(2)希薄な濃度領域に対しても検出能力が高く、(3)検出ガスの選択性に優れている特徴を有し、(4)信頼性のある単純な構造を持ち、極小サイズのセンサーの作製とすることが可能となり、(5)従来にない使用法が考案できる、等の特徴をもつ水素ガスセンサーを提供することができる。すなわち、高感度で検出に要する時間が短く、検出結果が環境ガスに影響されず、構造が単純であってコンパクトに構成でき、製造コストが低く、さらに、応用範囲の広い水素ガスセンサーを提供することができる。

#### 【0049】

また、作用電極1を白金で構成し、対極2をニッケルで構成したものであり、水素ガスに対して二つの正反対の性質をもつ材料、すなわち、「水素ガスに対して敏感に反応する」材料である白金と「水素ガスに対して鈍感な」材料であるニッケルの金属を組み合わせることにより、作用電極1と対極2の両電極を共に試料ガス雰囲気とすることが可能になる。このことにより、従来のような、水素電極を作るための“基準水素ガス圧室”が不要となる。すなわち、本実施例の水素ガスセンサーは、作用電極1と対極2とを検出ガス雰囲気下に配置したものである。さらに、水素の検出が「示強性の量」であることから、電極の大きさに依存せず、従って極めてコンパクトな形状とすることが可能となる。

#### 【実施例2】

##### 【0050】

図3に実施例2を示す。本実施例は、固体電解質3を両電極1, 2ではさみ込み、密着接続したものである。そのほかは上記第1実施例と同様であるので、詳細な説明は省略する。

#### 【実施例3】

##### 【0051】

図4に実施例3を示す。本実施例では、絶縁体基板4に作用電極1、対極2としてそれぞれ、白金ワイヤ0.1mmφ×長さ5mm、ニッケルワイヤ0.1mmφ×長さ5mmを固体電解質3を介して配置している。このとき、両電極1, 2は、絶縁体基板4に形成された小孔である絶縁ポスト5, 6にそれぞれ一方の側を固定されており、この絶縁ポスト5, 6から検出出力を取り出すようになっている。また、絶縁体基板4の絶縁ポスト5, 6の間には孔部7が形成されており、この孔部7の中央に固体電解質3が配置されている。

##### 【0052】

またこれら二つの電極1, 2を蒸着、スパッタリングなどの方法で絶縁体基板4上に作製し、その上に溶媒に溶かした固体電解質3を滴下して、センサー素子としての水素ガスセンサーを作製することも可能である。

##### 【0053】

また、両極1, 2と電解質3の界面が検出水素ガスに接触できる構造になっている。このような構造にすることで、水素ガスを検出することが可能となる。本実施例では基板4の上下から水素ガスに接するような構造となっている。

#### 【実施例4】

##### 【0054】

図5に実施例4を示す。本実施例では、絶縁体基板の代わりに絶縁体フィルム4'を用いている。これは、絶縁体フィルム4'上に二つの電極1, 2を配置し、あるいは蒸着によって形成し、その上に溶媒に溶かした固体電解質3を滴下して固化させることによって作製したものである。この場合も、両極1, 2と電解質3の界面が検出水素ガスに接触できる構造になっていることで、水素ガスを検出することが可能となる。

#### 【実施例5】

##### 【0055】

図6に実施例5を示す。本実施例では、絶縁体基板4（または絶縁体フィルム4'）上

に、大抵例4の小系カヘセンサーを複数回配置した小系カヘセンサーアレイを小している。これは、一枚の絶縁体基板4上に複数組の電極1, 2を金属の蒸着によって形成し、その上に溶媒に溶かした固体電解質3を滴下して、複数のセンサー素子を並べた水素ガスセンサーアレイとして形成したものである。各素子のサイズは直径約1mmφとなっている。

#### 【0056】

このようにして構成した水素ガスセンサーアレイはこれらを制御する電子回路と共に印刷回路として組み込んで使用することも可能であり、水素ガスの位置検出センサーとしても使用可能である。

#### 【0057】

以上のように、本実施例では水素ガスセンサーを、一枚の基板としての絶縁体基板4上に複数配置したものであり、水素プラント工場などの水素漏洩警報システムや水素脆性破壊に対する警報システム等に応用可能である。

#### 【実施例6】

#### 【0058】

図7に実施例6を示す。本実施例では、絶縁体基板4（または絶縁体フィルム4'）に、0.5mmφの孔部8を形成し、この孔部8に固体電解質3を充填し、両電極1, 2を固体電解質3を貫通させて配置している。この場合、絶縁体基板4（または絶縁体フィルム4'）の表裏両面において水素ガスの検出ができる。

#### 【実施例7】

#### 【0059】

図8に実施例7を示す。本実施例では、2つの第1の電極としての作用電極1, 1'を備えたものである。このように構成することにより、作用電極1'を参照電極としてリモートセッティングなどのときセンサーの自己診断機能としての応用ができる。或いは、差動入力をもった検出電気回路と組み合わせ、差動出力型の水素ガスセンサーとして使用することもできる。

#### 【0060】

なお、本実施例では作用電極を2極、対極を1極とした例を示したが、作用電極を1極、対極を2極として構成してもよい。また、本実施例の水素ガスセンサーの寿命は主として固体電解質3の寿命と電極1, 1', 2との密着性に依存する。

#### 【0061】

以上のように、本実施例では作用電極1（1'）を2つ備えたものであり、作用電極1'を参照電極としてセンサーの自己診断のために使用し、或いは、差動入力をもった検出電気回路と組み合わせ、差動出力型の水素ガスセンサーとして使用することができる。

#### 【実施例8】

#### 【0062】

図9に実施例8の側面図、図10に上面図を示す。本実施例では、外部より直流バイアスをかけることを可能にするために、実施例1～7よりも2つの電極1, 2と電解質3の密着性を保ち、機械的に堅ろうに作製したものである。

#### 【0063】

固体電解質3を両側から挟み込むように作用電極1, 対極2が設けられ、さらにその外側から、それぞれホルダー11, 12により挟み込まれている。そして、作用電極1側のホルダー11には、作用電極1が外部の被検出ガスである水素ガスと容易に接触できるように検出窓13が形成されている。また、ホルダー11, 12は、4本のホルダー支柱14によって相互に固定されている。

#### 【0064】

本実施例の水素ガスセンサーを組み立てる場合には、予め、二つの電極1, 2の間にガラスウールを構造補強材として配置しておき、ホルダー11, 12、ホルダー支柱13で電極1, 2、ガラスウールを固定する。そして、二つの電極1, 2の間に配置されたガラスウールに、溶媒に溶かした電解質を流し込み固化させ、固体電解質とする。

【００６５】

このように、本実施例は、単一の検出窓１３で単一型出力のセル型の水素ガスセンサーを示しているが、この構成であっても、実施例１のような起電力検出型センサーとしても使用可能である。さらに、本実施例の水素ガスセンサーは、外部よりパルス的な微小電流、あるいは直流バイアスを加えての使用方法もできる。

#### 【実施例 ９】

【００６６】

図１１に実施例９の側面図を示す。本実施例では、固体電解質３を両側から挟み込むように２つの作用電極１，１'が設けられ、さらにその外側から、それぞれホルダー１１，１２'により挟み込まれている。そして、ホルダー１１，１２'には、水素ガスを検出するため検出窓１３，１５が形成されている。また、ホルダー１１，１２'は、４本のホルダー支柱１４によって相互に固定されている。また、固体電解質３の略中央部には、対極２が設けられ、この対極２は接地されている。

【００６７】

このように、本実施例では、両側に検出窓１３，１５を配置し、差動型出力としたセル型の水素ガスセンサーとなっており、差動型の入力電気回路をもつ検出電気回路に接続して使用するものである。

【００６８】

なお、本実施例では作用電極を２極、対極を１極とした例を示したが、作用電極を１極、対極を２極として構成してもよい。また、作用電極１'を固体電解質３の寿命や故障を監視するための参照電極として使用することもできる。

#### 【実施例 １０】

【００６９】

図１２に、実施例１０として本発明の水素イオンセンサーの実施形態を示す。本発明の水素イオンセンサーは、基本的に本発明の水素ガスセンサーから固体電解質３を取り去った構造となっている。

【００７０】

この場合も、白金とニッケル等の水素ガスに対して活性度の異なる２種類の金属が水素イオン検出端子としての作用電極１，対極２に用いられている。そして、作用電極１，対極２に被水素イオン検出物Ａを密着させると、本発明の水素ガスセンサーの水素ガス検出原理と同様に、作用電極１の白金がプラス、対極２のニッケルがマイナスの電圧を発生する。この電圧による起電力が水素イオンの検出情報となる。

【００７１】

以上のように、本実施例では、作用電極１と対極２とを備え、作用電極１と対極２との水素イオンに対する化学ポテンシャルの差の変化を水素イオン検知情報として出力するように構成したものであり、水素イオンの検出原理として「示強性の物理量」である“水素の化学ポテンシャル”を起電力として検知するものであり、（１）水素イオン検知速度は非常に高速であり、（２）希薄な濃度領域に対しても検出能力が高く、（３）検出イオンの選択性に優れている特徴を有し、（４）信頼性のある単純な構造を持ち、極小サイズのセンサーの作製とすることが可能となり、（５）従来にはない使用法が考案できる、等の特徴をもつ水素イオンセンサーを提供することができる。すなわち、高感度で検出に要する時間が短く、検出結果がほかのイオンに影響されず、構造が単純であってコンパクトに構成でき、製造コストが低く、さらに、応用範囲の広い水素イオンセンサーを提供することができる。

【００７２】

また、作用電極１を白金で構成し、対極２をニッケルで構成したものであり、水素イオンに対して二つの正反対の性質をもつ材料、すなわち、「水素イオンに対して敏感に反応する」材料である白金と「水素イオンに対して鈍感な」材料であるニッケルの金属を組み合わせることにより、水素の検出が「示強性の量」であることから、電極の大きさに依存せず、従って極めてコンパクトな形状とすることが可能となる。

図13は、本発明の水素ガスセンサーの実施例11を示すブロック図である。実施例1～10は、水素ガスセンサーまたは水素イオンセンサーの水素ガスまたは水素イオンを検出する部分について説明したが、本実施例では、検出された情報を出力するための周辺電気回路について説明する。

## 【0074】

まず、図13(a)について説明すると、21は入力アンプであり、作用電極1からの入力信号により、出力信号を出力するようになっている。なお、作用電極1からの出力インピーダンスが高いため、入力アンプ21はMOS型もしくは接合型FETを使用した高入力インピーダンスのアンプを使用する。そして、入力アンプ21からの出力信号は、電圧比較器22で基準電源23の基準電圧と比較され、基準電圧よりも高い場合に、ソース・フォロアーとして次段のバッファアンプ24を経て出力される。

## 【0075】

電圧比較器22は、回路全体で一番重要な部分であり、前段からの信号を受けて一定基準電圧以上の電圧が入力アンプ21から出力された時、今までオフ（ほとんど0V）だった電圧がオン（電源電圧）になる。従来はここで使用する回路は専用ICを使用して電圧比較を行うのが一般的であったが、本実施例は全体の回路を簡素化し、しかも動作を確実なものとするためにデジタルICとしてのシュミット・インバーター（以下単にシュミット回路とする）を使用している。すなわち、シュミット回路のしきい値電圧を比較電圧基準値としたアナログ電圧比較器として使用する。以下に図14を参照しながらこの原理を示す。

## 【0076】

シュミット・インバーターは普通にデジタル回路で使用されるが、ほとんどデジタル的な作用に限定される。つまり、ノイズの載ったデジタル波形の整形が主な目的になっている。本実施例ではこの機構をアナログ的に使用し、これを本実施例の電気回路の最も主要な部分である電圧比較器22として採用している。

## 【0077】

デジタル回路でのシュミット回路は入力電圧のノイズ電圧を見積もった電圧値より幾分か大きく取っており、入力電圧がノイズ電圧より多少高い電圧になった時のみ出力がオンとなる。このオンになるためには図14(b)で示すように入力波形が幾分遅れる。そしてこのオンになる電圧値（しきい値電圧）を入力信号に対する電圧比較器22の比較基準電圧としている。

## 【0078】

オフになる時までこの状態の電圧値が保持されるが、オフになる時は先ほどのオンになった時のしきい値よりわずかに低い電圧レベルに比較基準電圧値が設定されているため、オン・レベルがこの時まで保持される。そして、オン・レベルがこのしきい値レベルより下がった時にシュミット回路はオフになる。

## 【0079】

このように本実施例で使用したシュミット回路はオフからオンに変わるしきい値電圧とオンからオフに変わるしきい値電圧が異なることをアナログ的に基準電圧として利用している。そのために以下のような利点がある。

## 【0080】

外部制御回路がしきい値電圧付近で不安定になることが避けられ、回路の安定化に役立つ。

## 【0081】

電圧比較器22の比較基準電圧がシュミット回路のしきい値電圧となるため、外部にこの電圧を別に設ける必要がなく、安定に、確実に動作する。

## 【0082】

回路自体が非常に簡単であり、一般的なICを使用するため安価である。バッファア

ンク24で、出力信号に十分な電力を供給できるようにになっている。本実施例では、シングル IC で外部警報装置を駆動するように構成している。

#### 【0083】

つぎに、差動型の水素ガスセンサーのブロック図を示す図13(b)について説明すると、31, 32は差動入力アンプであり、それぞれ作用電極1, 1'からの入力信号により、出力信号を出力するようになっている。そして、差動入力アンプ31, 32からの出力信号は、電圧比較器22で基準電源23の基準電圧と比較され、基準電圧よりも高い場合に、ソース・フォロアーとして次段のバッファアンプ24を経て出力される。

#### 【0084】

以上のように、本実施例では、作用電極1と対極2の電位差に基づいて出力された出力電圧を基準電圧と比較し、出力電圧が基準電圧よりも大きいときに出力信号を出力する電圧比較器22を備え、この電圧比較器22をシュミット回路で構成したものであり、外部制御回路がしきい値電圧付近で不安定になることが避けられ、回路の安定化に役立てることができるとともに、電圧比較器22の比較基準電圧がシュミット回路のしきい値電圧となるため、外部にこの電圧を別に設ける必要がなく、安定に、確実に動作させることができる。また、回路自体が非常に簡単であり、一般的なICを使用するため安価に構成できる。

#### 【0085】

以上、各実施例を例にとって詳述したように、本発明の水素ガスセンサーは、非常に簡単に単純な構造に作製することが出来、しかも1ミリ四方以下のサイズにも作製可能である。このために、制御電子回路等と共に組み込み可能であり、また小型であるためにシステムの中での配置は自由度が大きい。これの使用法としては、個別のセンサー素子としての使用はもちろん、極小に作製できるので多数のセンサー・チップを基板またはシート上に構成したものを設置することで、水素プラント工場などの水素漏洩警報システムや水素脆性破壊に対する警報システム等に応用可能である。

#### 【0086】

これらの特徴ある使用方法が可能であるのは、(1)水素ガスの感応時間が非常に高速であり、(2)外部環境雰囲気左右されにくい、(3)簡単な構造であることから印刷回路化が可能であり、(4)自己診断機能を付加することで信頼性を持たせることが可能である、(5)コストが安い、などの理由による。従ってこれらの特徴から従来の水素ガスセンサーに比べてより様々な形状のセンサー素子の作製が可能となる。また、センサーの構造が簡単なことから、従来の水素ガスセンサーとは比較にならないほど製造工程が少なく、信頼性の向上とコストの低減が可能である。また、例えばマイクロプレートと組み合わせた水素イオン検出システムなどの化学、バイオへの応用が期待できる。

#### 【0087】

なお、本発明は、上記の各実施例に限定されるものではなく、種々の変形実施が可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

#### 【0088】

【図1】本実施例の水素ガスセンサーの水素ガス感応特性を示すグラフである。

【図2】実施例1の水素ガスセンサーの構成を示す模式図であり、(a)は上面図、(b)は側面図である。

【図3】実施例2の水素ガスセンサーの構成を示す模式図である。

【図4】実施例3の水素ガスセンサーの構成を示す模式図であり、(a)は上面図、(b)は側面図である。

【図5】実施例4の水素ガスセンサーの構成を示す模式図であり、(a)は上面図、(b)は側面図である。

【図6】実施例5の水素ガスセンサーアレイの構成を示す模式図である。

【図7】実施例6の水素ガスセンサーアレイの構成を示す模式図である。

【図8】実施例7の水素ガスセンサーの構成を示す模式図である。

【図9】実施例8の水素ガスセンサーの構成を示す側面図である。

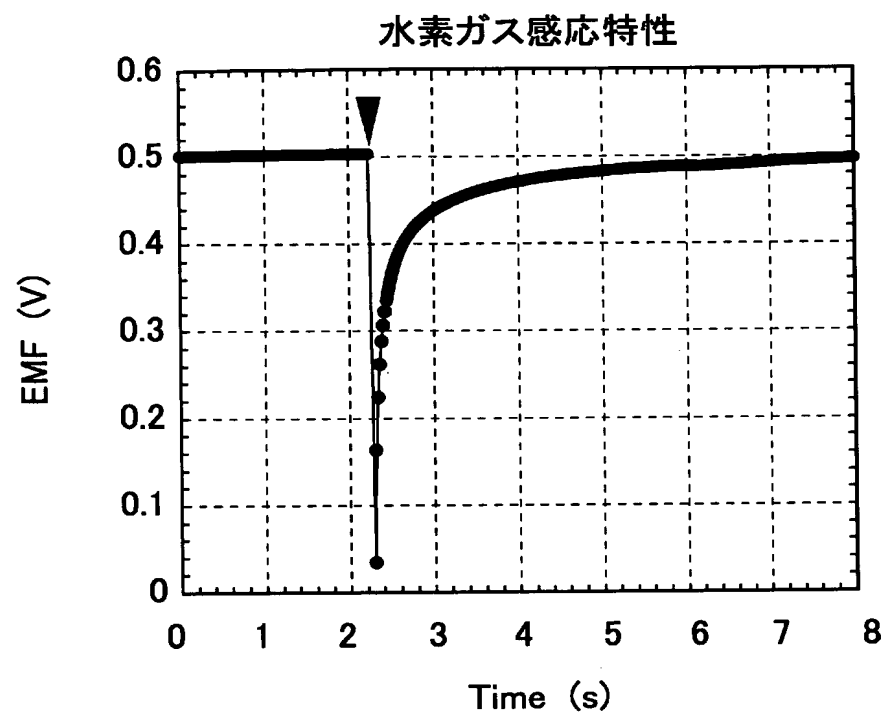
【図 1 0】 同上上図図である。

【図 1 1】 実施例 9 の水素ガスセンサーの構成を示す側面図である。

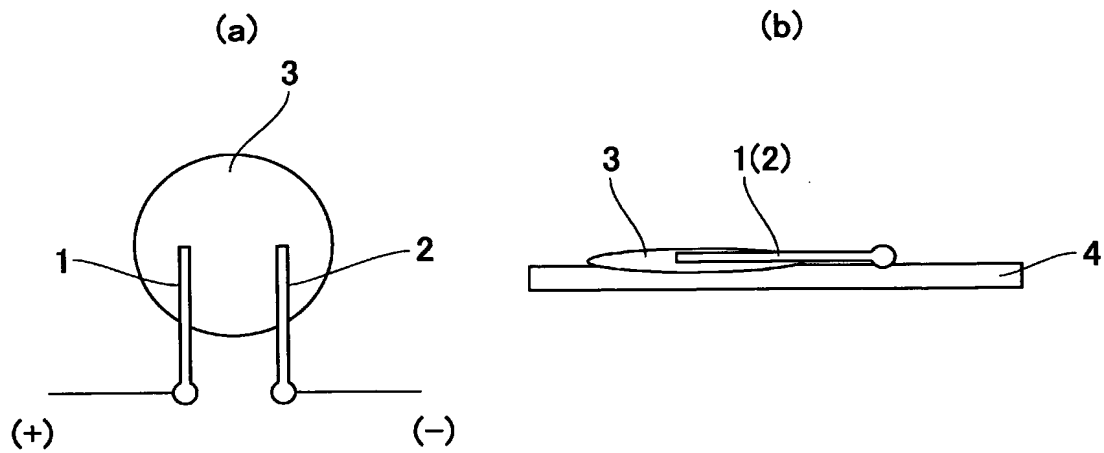
【図 1 2】 実施例 1 の水素イオンセンサーの構成を示す式図である。

【図 1 3】 実施例 1 1 の水素ガスセンサーの構成を示すブロック図である。

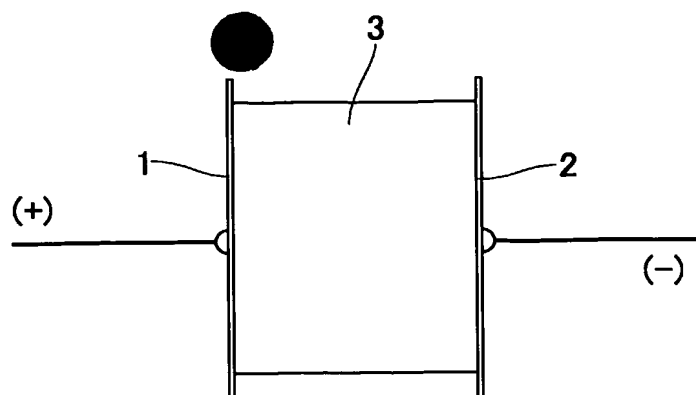
【図 1 4】 同上、シュミット回路を示す説明図である。



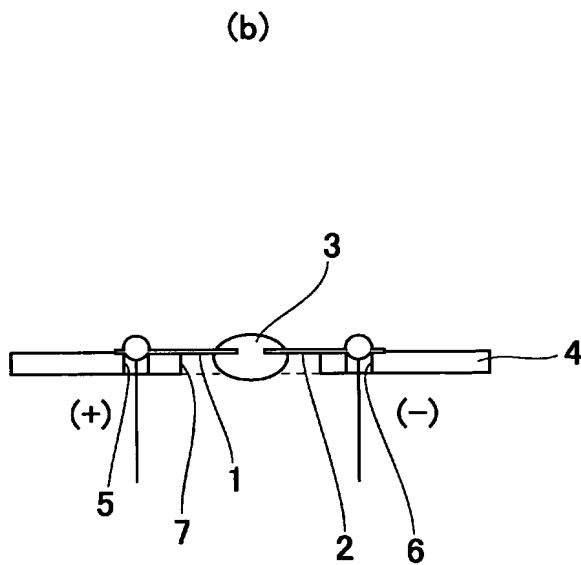
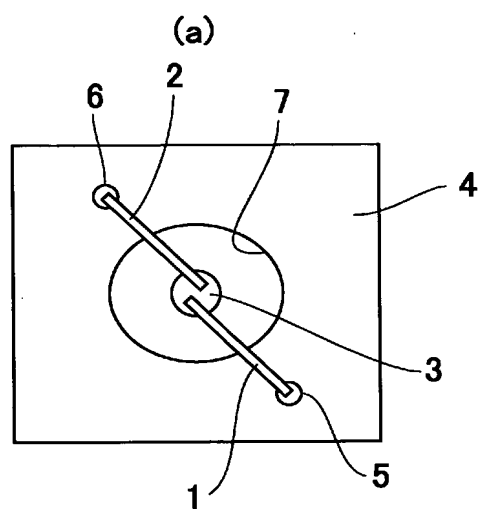
【図 2】



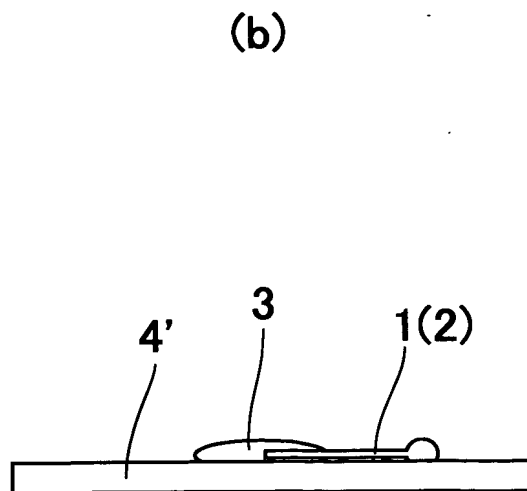
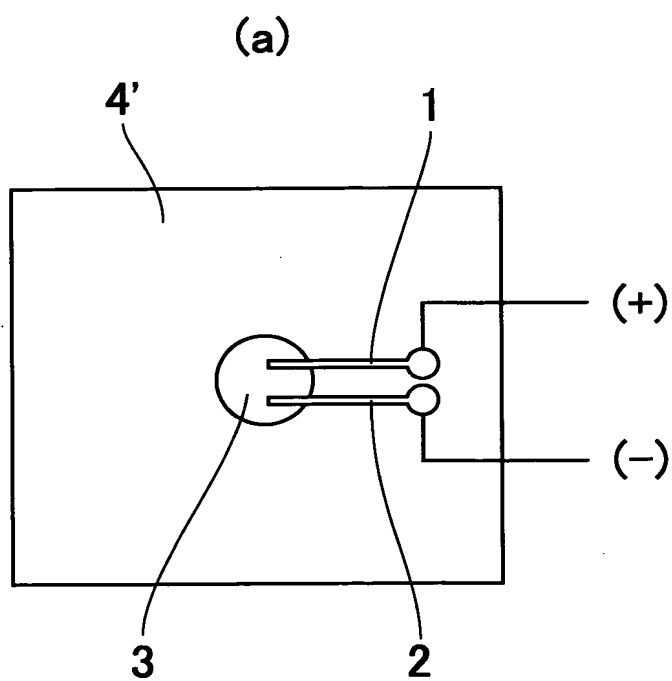


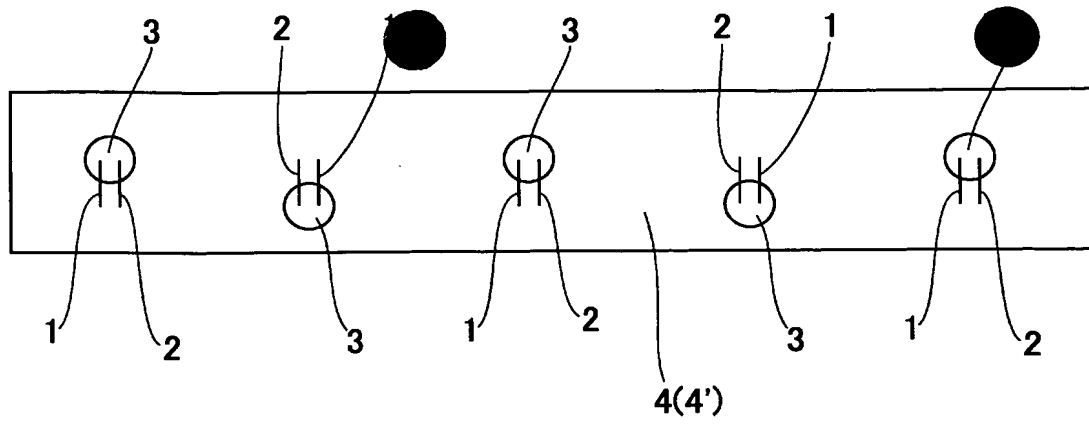


【图 4】

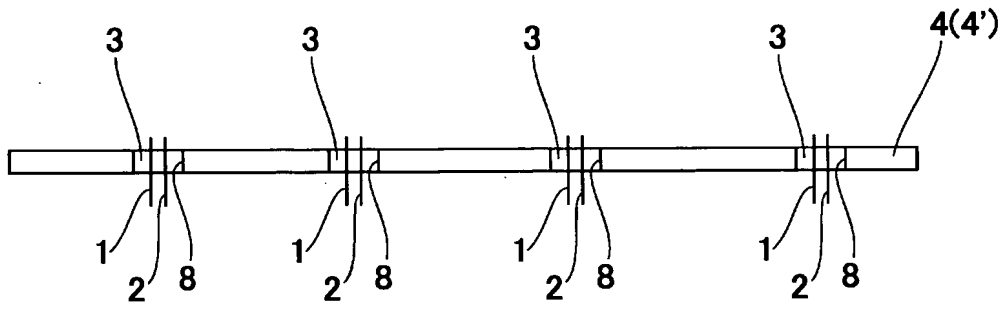


【图 5】

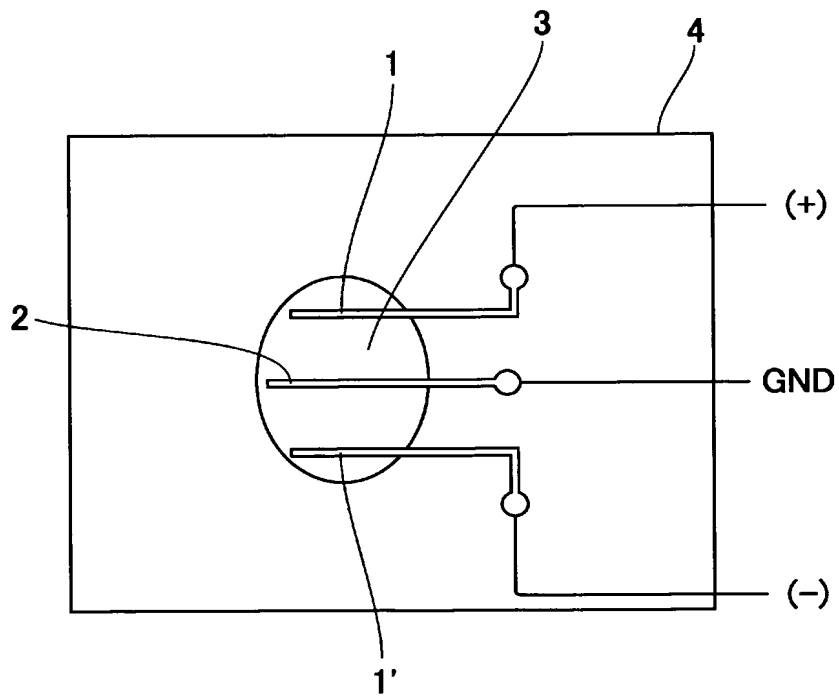


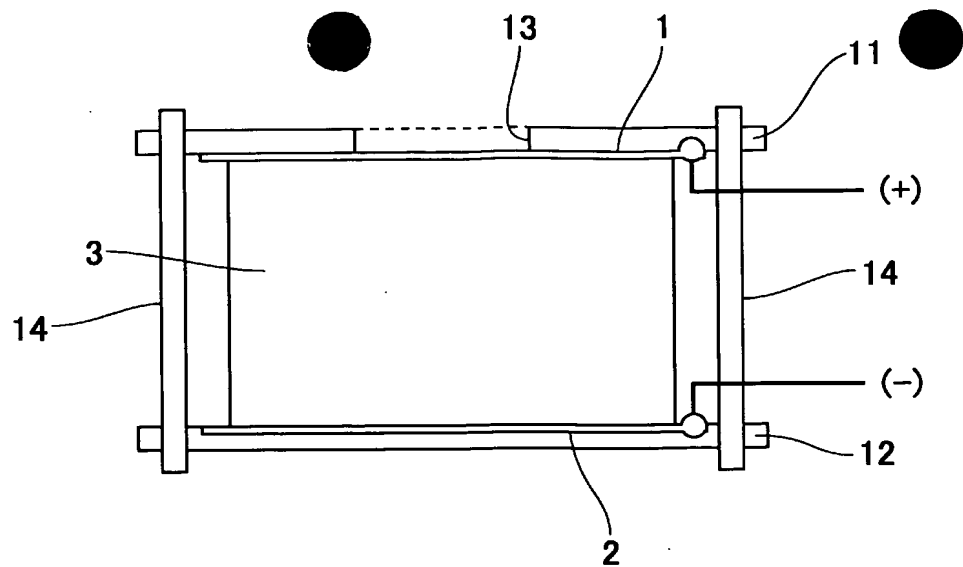


【图 7】

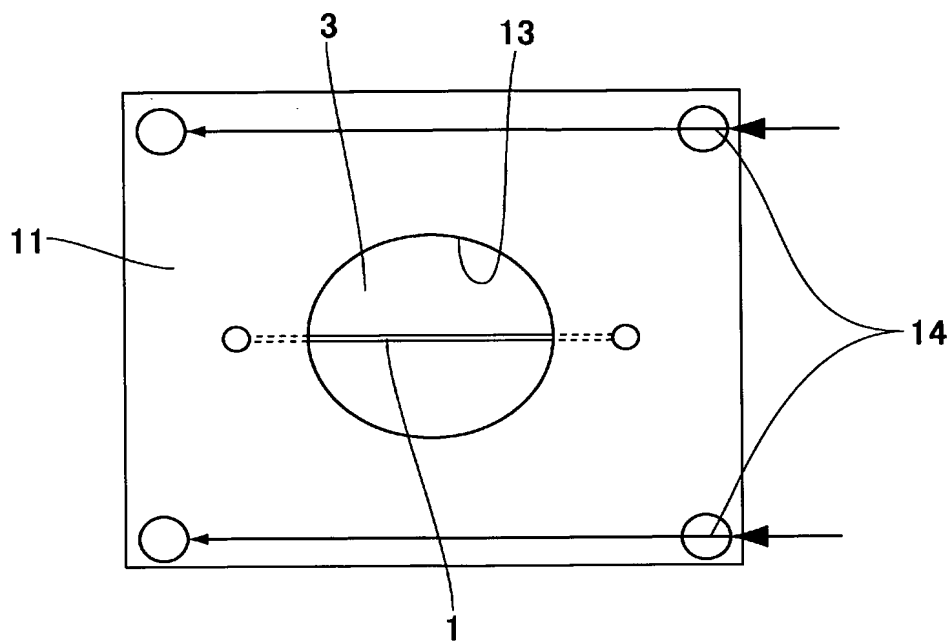


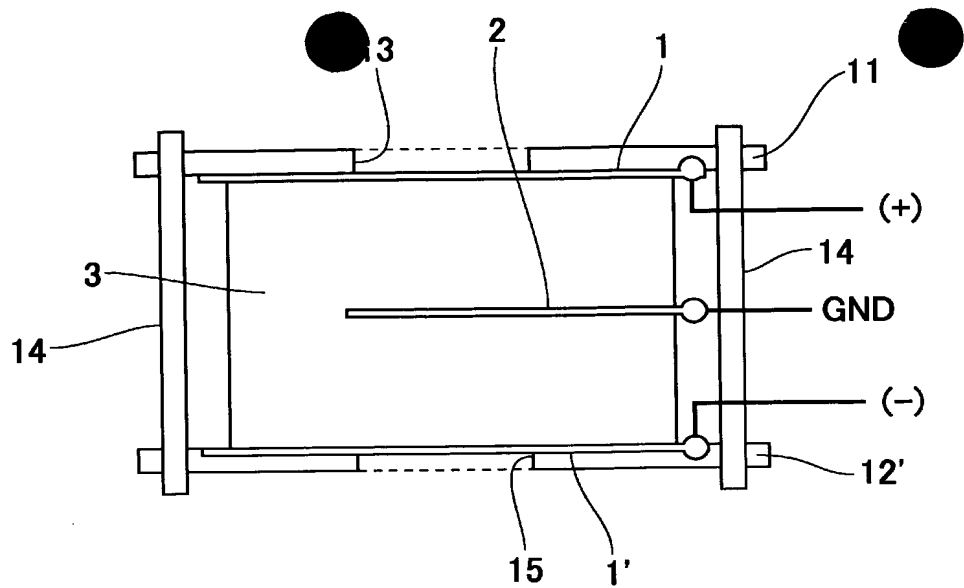
【图 8】



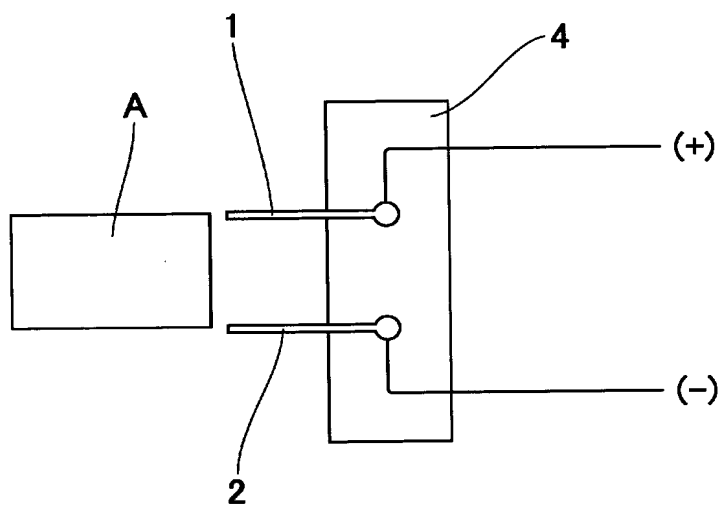


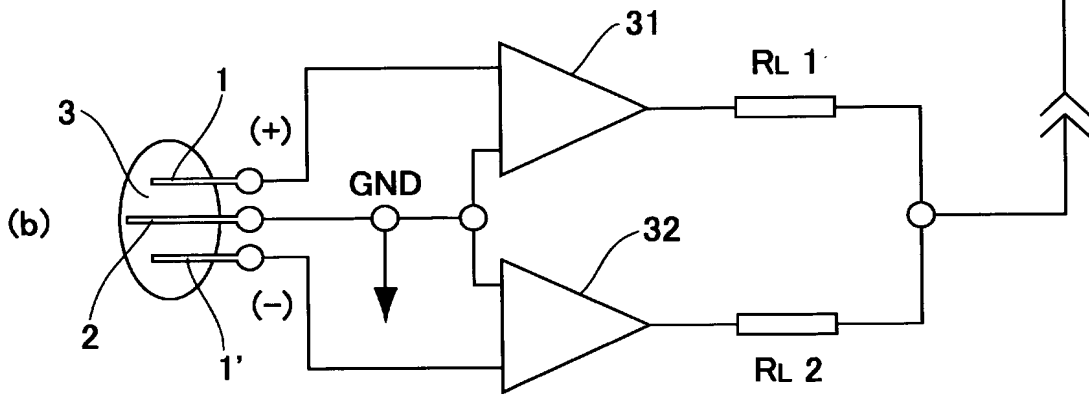
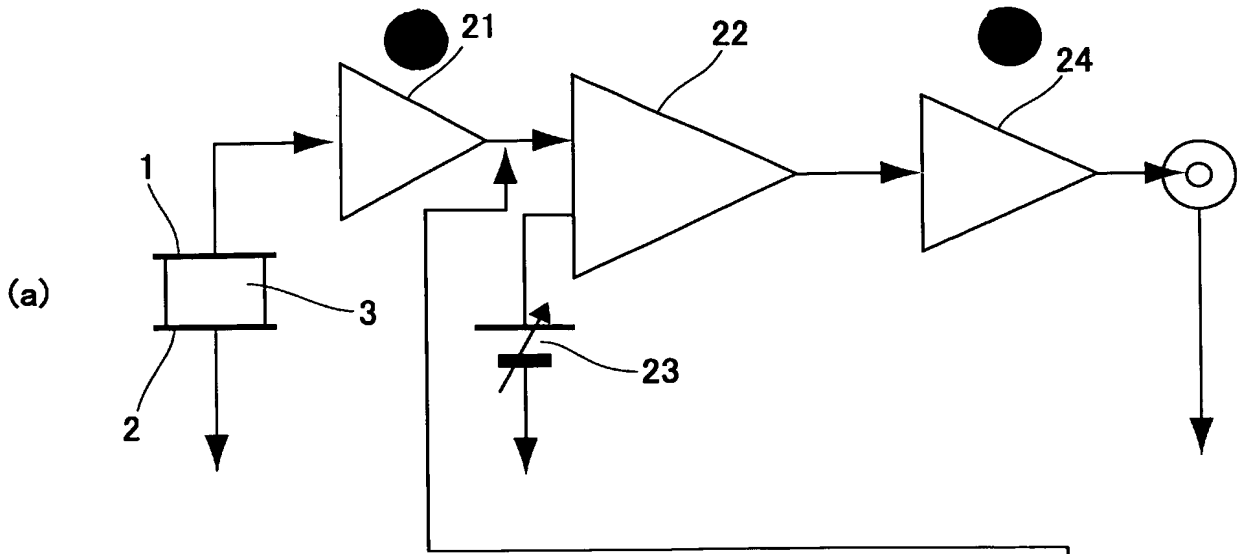
【圖 10】



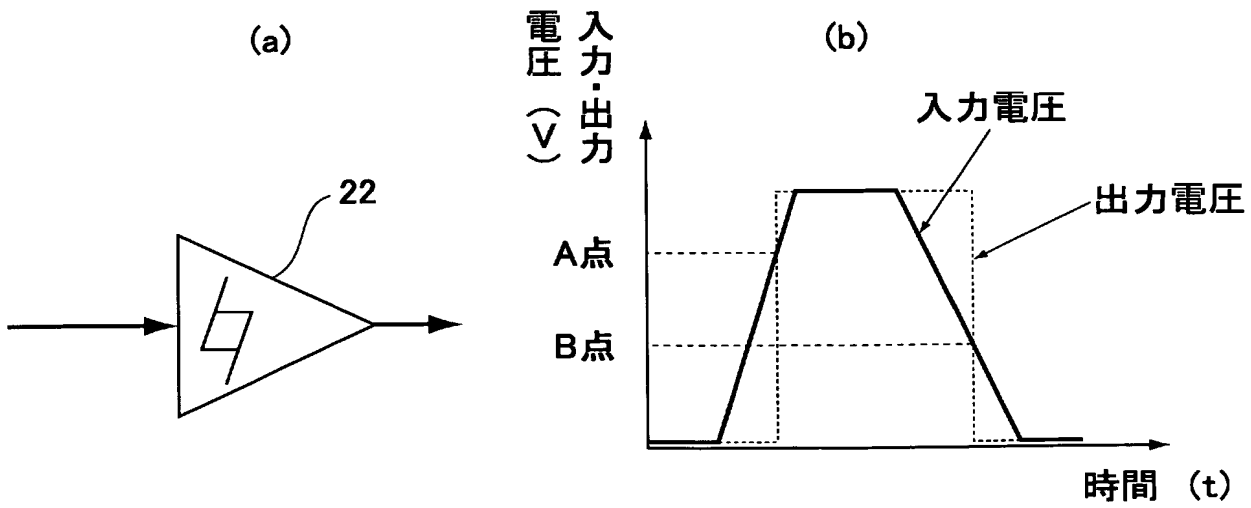


【图 1 2】





【圖 1 4】



【要約】

【課題】 高感度で検出に要する時間が短く、検出結果が環境ガスに影響されず、構造が単純であってコンパクトに構成でき、製造コストが低く、さらに、応用範囲の広い水素ガスセンサーおよび水素イオンセンサーを提供する。

【解決手段】 作用電極 1 と対極 2 との水素ガスに対する化学ポテンシャルの差の変化を水素ガス検知情報として出力するように構成した。作用電極 1 を白金、白金合金、パラジウム、パラジウム合金のいずれか一つで構成し、対極 2 をニッケル、ニッケル合金、チタン、チタン合金、銅、銅合金、鉄、鉄合金、アルミニウム、アルミニウム合金のいずれか一つで構成し、作用電極 1 と対極 2 とを固体電解質 3 を介して接続した。

【選択図】 図 2

802000019

20020120

新規登録

新潟県新潟市五十嵐2の町8050番地  
株式会社新潟ティーエルオー

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002642

International filing date: 18 February 2005 (18.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-043282  
Filing date: 19 February 2004 (19.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 10 May 2005 (10.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☒ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**